

010206684
WPI Acc No: 1995-107938/199515
XRAM Acc No: C95-049101
XRPX Acc No: N95-085326

Fire-resistant polycarbonate moulding materials - contain a combination of halogen-free sulphonic acid salt of aromatic aldehyde or acetal, e.g. sodium 2-formylbenzene-sulphonate, and PTFE.

Patent Assignee: BAYER AG (FARB)

Inventor: BERG K; HORN K; KIRCHER K; KIRSCH J; SCHOLL T; WEIDER R

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 4330375	A1	19950309	DE 4330375	A	19930908	199515 B

Priority Applications (No Type Date): DE 4330375 A 19930908

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 4330375	A1	4	C08L-069/00	

Abstract (Basic): DE 4330375 A

Polycarbonate (PC) moulding materials are claimed, contg. 0.0001-0.06 wt.% halogen-free sulphonic acid salts of aromatic aldehydes or acetals thereof (I) (w.r.t. PC + I) and 0.05-0.25 wt.% polytetrafluoroethylene (PTFE).

Also claimed is a process for the production of these materials, by mixing the PC with (I) and a suitable type of PTFE (opt. as a PC concentrate) and them melt-compounding the mixt. by a suitable method.

USE - Used for applications in electrical and electronic appts., building, cars and aircraft.

ADVANTAGE - Provides polycarbonate material with high fire resistance (UL 94 rating VO), which extinguishes rapidly when exposed to flame. Fire retardants (B) are readily obtainable and do not discolour the polycarbonate.

Dwg.0/0

Title Terms: FIRE; RESISTANCE; POLYCARBONATE; MOULD; MATERIAL; CONTAIN; COMBINATION; HALOGEN; FREE; SULPHONIC; ACID; SALT; AROMATIC; ALDEHYDE; ACETAL; SODIUM; SULPHONATE; PTFE

Derwent Class: A14; A23; E12; V04; X12

International Patent Class (Main): C08L-069/00

International Patent Class (Additional): C08J-003/20; C08K-005/06; C08K-005/42; C08L-027/18

File Segment: CPI; EPI

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ ⑫ Offenlegungsschrift
⑯ ⑯ DE 43 30 375 A 1

⑯ Int. Cl. 6:
C 08 L 69/00

C 08 K 5/42
C 08 K 5/06
C 08 L 27/18
C 08 J 3/20
// (C08L 69/00,67:02)
(C08K 5/42,
5:07)H01B 3/42,E04C
2/20,E04B 1/94

DE 43 30 375 A 1

⑯ ⑯ Aktenzeichen: P 43 30 375.7
⑯ ⑯ Anmeldetag: 8. 9. 93
⑯ ⑯ Offenlegungstag: 9. 3. 95

⑯ Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑯ Erfinder:
Horn, Klaus, Dipl.-Chem. Dr., 47800 Krefeld, DE;
Weider, Richard, Dipl.-Chem. Dr., 51381 Leverkusen,
DE; Kirsch, Jürgen, Dipl.-Chem. Dr., 51375
Leverkusen, DE; Scholl, Thomas, Dipl.-Chem. Dr.,
51467 Bergisch Gladbach, DE; Kircher, Klaus,
Dipl.-Chem. Dr., 51375 Leverkusen, DE; Berg, Klaus,
Dipl.-Chem. Dr., 47798 Krefeld, DE

⑯ Flammwidrige Polycarbonatformmassen
⑯ Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind flammwidrige Polycarbonatformmassen mit einem Gehalt an halogenfreien Sulfonsäuresalzen in Kombination mit Polytetrafluorethylenpolymerisaten und gegebenenfalls in Kombination mit anorganischen Sulfaten.

DE 43 30 375 A 1

Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind flammwidrige Polycarbonatformmassen mit einem Gehalt an halogenfreien Sulfonsäuresalzen aromatischer Aldehyde oder an Acetalen dieser Aldehyde in Mengen von 0,0001 bis 0,06 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aus Polycarbonat und halogenfreiem Sulfonsäuresalz, in Kombination mit Polytetrafluorethylenpolymerisaten in Mengen von 0,05 bis 0,25 Gew.-%, vorzugsweise 0,08 bis 0,12 Gew.-%, und gegebenenfalls in Kombination mit anorganischen Sulfaten.

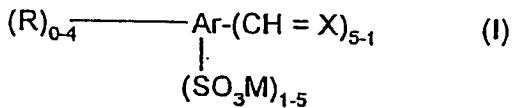
In der DE-OS 41 30 331 werden Polycarbonate mit denselben Sulfonsäuresalzen in Mengen von 0,005 bis 10 Gew.-% beschrieben. Auf Seite 3, Zeile 67 der DE-OS wird der Zusatz von Teflon als zusätzliches anti-dripping Mittel erwähnt. Mengenangaben fehlen.

Übliche Mengen an Teflon in Kombination mit Sulfonsäuresalzen betragen gemäß DE-OS 2 535 262 0,01 bis 2 Gew.-% (Anspruch 3 der DE-OS).

Es wurde gefunden, daß aromatische Polycarbonate mit halogenfreien Sulfonsäuresalzen von aromatischen Aldehyden und deren Acetalderivaten, gegebenenfalls in Kombination mit anorganischen Sulfaten, in Kombination mit geringen Mengen, d. h. Mengen von 0,05 bis 0,25 Gew.-%, vorzugsweise 0,08 bis 0,12 Gew.-% PTFE schnell verlöschen und im Brennbarkeitstest nach UL 94 ein VO, sogar in 1,6 mm erreichen.

Die erfundungsgemäßen Sulfonate zeigen auch weitere Vorteile wie gute Zugänglichkeit und verbesserte Farbe der Polycarbonate.

Geeignete halogenfreie Sulfonsäuresalze sind vorzugsweise solche der Formel (I)



worin

Ar ein aromatischer Rest mit ein bis 4 aromatischen Ringen ist,

M für ein Metall der Gruppen 1a, 1b, 2a oder 2b des periodischen Systems der Elemente steht, R Wasserstoff, ein halogenfreies $\text{C}_1\text{---C}_6$ -Alkyl, ein halogenfreies $\text{C}_6\text{---C}_{10}$ -Aryl, ein halogenfreies $\text{C}_1\text{---C}_6$ -Alkoxy, eine halogenfreie Acylamino- oder eine halogenfreie Acylimino Gruppe ist und

X für Sauerstoff oder eine halogenfreie polyvalente Gruppe der Struktur $\text{R}'(-\text{O}-)2-6$ oder für zwei halogenfreie monovalente $\text{R}'(-\text{O}-)$ -Reste steht, wobei R' ein gegebenenfalls verzweigter, halogenfreier $\text{C}_2\text{---C}_{20}$ -Alkyl, beziehungsweise Alkylen-, halogenfreier $\text{C}_6\text{---C}_{10}$ -Aryl, beziehungsweise Arylen- oder halogenfreier $\text{C}_7\text{---C}_{15}$ -Aralkyl-Rest beziehungsweise Aralkylen-Rest ist, der gegebenenfalls mehrere Struktureinheiten (I) verbindet.

Die erfundungsgemäßen Sulfonsäuresalze leiten sich von aromatischen Aldehydgruppen-tragenden Sulfonsäuren ab, die leicht nach bekannten Verfahren z. B. aus den zugrundeliegenden Aldehyden durch Sulfonierung, aus aromatischen Halogenaldehyden durch Austausch des Halogens gegen die Sulfonatgruppe oder aus den Sulfonaten durch Formylierung hergestellt werden können.

Als erfundungsgemäße Aldehydgruppen-haltige Sulfonate können beispielsweise die folgenden Verbindun-

gen in Form ihrer Metallsalze eingesetzt werden:

- 2-Formyl-benzolsulfonsäure,
- 3-Formyl-benzolsulfonsäure,
- 4-Formyl-benzolsulfonsäure,
- 5-Formyl-2-methyl-benzolsulfonsäure,
- 5-Formyl-2-methoxy-benzolsulfonsäure,
- 5-Formyl-2-hexadecyloxy-benzosulfonsäure,
- 2,4-Diformyl-benzolsulfonsäure,
- 2-Formyl-5-phenyl-benzolsulfonsäure,
- 10 Biphenyl-4'-formyl-4-benzolsulfonsäure,
- Biphenyl-4,4'-bis-formyl-2,2'-disulfonsäure,
- 2-Formyl-5-(acetylamino)-benzolsulfonsäure oder
- 2-Formyl-5-(phthalimino)-benzolsulfonsäure,
- oder deren Acetale, die beispielsweise durch Umsetzung obengenannter Aldehyde mit folgenden Hydroxyverbindungen erhalten werden können:

Methanol, Ethanol, n-Propanol, n-Butanol, Isobutylalkohol, Isopentylalkohol, 2-Ethylhexanol, Benzylalkohol, 2-Phenylethanol, 3-Phenyl-1-propanol, Ethylenglycol, Propylenglycol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butylenglycol, 1,3-Butylenglycol, Glycerin, Cyclohexandiol, 1,2,2,3-Naphthalindiol oder Glycerin-1-phenylether.

Das Metallkation der Sulfonate kann aus der Gruppe 1a, b oder 2a, b des Periodensystems der Elemente stammen. Insbesondere kommen Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium und Zink in Betracht.

Bevorzugt sind Metalle aus der Alkali- und Erdalkaligruppe.

Die erfundungsgemäßen Sulfonate können sowohl in reiner Form als auch in technischer Qualität eingesetzt werden, die durch einen zwischen 0 und 50 Gew.-% betragenden Anteil an anorganischen Sulfaten wie beispielsweise Natrium- oder Kaliumsulfat gekennzeichnet ist.

35 Besonders bevorzugt werden die Salze der 2-Formyl-benzolsulfonsäure und 4-Formyl-benzolsulfonsäure sowie deren Acetalderivate.

Anorganische Sulfate sind Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 und BaSO_4 .

40 Polytetrafluorethylenpolymerisate sind die bekannten, im Handel erhältlichen Stoffe wie beispielsweise Teflon.

Polycarbonate im Sinne der vorliegenden Erfindung sind aromatische Homopolycarbonate oder Copolycarbonate auf Basis von Diphenolen, insbesondere von Di-

hydroxydiarylalkanen oder -cycloalkanen, die nach den üblichen in der Literatur bekannten Methoden aus Diphenolen und Carbonatspendern hergestellt werden (siehe beispielsweise H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publisher, New York, 1964, US-Patent 3 028 365 und deutsche Offenlegungsschrift 3 832 396) wobei außer den unsubstituierten Di-hydroxydiarylalkanen bzw. -cycloalkanen auch solche geeignet sind, deren Arylreste in 1- und/oder m-Stellung zur Hydroxylgruppe, Methylgruppen oder Halogenatomen tragen.

Die Polycarbonate haben mittlere Gewichtsmittel-Molekulargewichte Mw zwischen 10 000 und 100 000, vorzugsweise zwischen 20 000 und 40 000, ermittelt entweder durch Messung der rel. Viskosität in Methylenchlorid bei 25°C und einer Konzentration von 0,5 g/100 ml oder der Gelpermeationschromatographie.

Geeignete Diphenole sind z. B. Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxybiphenyl, Bis-(hydroxyphenyl)alkane wie beispielsweise $\text{C}_1\text{---C}_8$ -Alkylidenbisphenole, Bis-(hydroxyphenyl)-cycloalkane wie beispielsweise $\text{C}_5\text{---C}_{15}$ -Cycloalkylenbisphenole bzw. $\text{C}_5\text{---C}_{15}$ -Cycloalkylidenbisphenole, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfide, -ether,

-ketone, -sulfoxide oder -sulfone. Ferner α,α' -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzol sowie die entsprechenden kernalkylierten bzw. kernhalogenierten Verbindungen.

Weitere für die Herstellung der Polycarbonate geeignete Diphenole sind in den US-Patenten 2 970 131, 2 991 273, 2 999 835, 2 999 846, 3 028 365, 3 062 781, 3 148 172, 3 271 367, 3 275 601 und 4 982 014 beschrieben.

Als Kettenabbrecher dienen Phenole, bevorzugt C_1-C_{10} -Alkyl-Phenole und insbesondere verzweigte C_8-C_9 -Alkyl-Phenole.

Bevorzugt eingesetzt werden Phenol, tert.-Butylphenol und Isooctylphenol.

Bevorzugt sind Polycarbonate auf Basis Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan-2,2 (Bisphenol A), Bis-(4-hydroxy-3,5-dichlor-phenyl)-propan-2,2 (Tetrachlorbisphenol A), Bis-(4-hydroxy-3,5-dibrom-phenyl)-propan-2,2 (Tetrabrombisphenol A), Bis-(4-hydroxy-3,5-dimethyl-phenyl)-propan-2,2 (Tetramethylbisphenol A), Bis-(4-hydroxy-phenyl)-cyclohexan-1,1 (Bisphenol Z), Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethyl-cyclohexan-1,1 sowie auf Basis von Dreikernbisphenolen wie α,α' -Bis-(4-hydroxy-phenyl)-p-diisopropylbenzol.

Es können auch geringe Mengen, vorzugsweise Mengen zwischen 0,05 und 2,0 Mol-%, bezogen auf die Mole eingesetzter Diphenole, an tri- oder mehr als trifunktionalen Verbindungen, insbesondere solche mit drei oder mehr als drei phenolischen Hydroxylgruppen, mitverwendet werden. Einige der verwendeten Verbindungen mit drei oder mehr als drei phenolischen Hydroxylgruppen sind beispielsweise:

Phloroglucin,
4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan-2,
4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan,
1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol,
1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan.

Weitere mögliche Verzweiger sind 2,4-Dihydroxybenzoësäure, Trimesinsäure, Cyanurchlorid und 3,3-Bis(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol.

Die gegebenenfalls mitzuverwendenden 0,05 bis 2 Mol-%, bezogen auf eingesetztes Diphenol, an Verzweigern können entweder mit den Diphenolen selbst und den Molekulargewichtsreglern in der wässrigen alkalischen Phase vorgelegt werden, oder in einem organischen Lösungsmittel, gelöst vor der Phosgenierung, zugegeben werden.

Polycarbonate im Sinne vorliegender Erfindung sind auch Polyestercarbonate, in denen ein Teil der Polycarbonatketten durch aromatische Dicarbonsäurereste ersetzt ist.

Geeignete aromatische Dicarbonsäuren sind beispielsweise Orthophthalsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, tert-Butylsophthalsäure, 3,3'-Diphenyldicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, 4,4'-Diphenylidicarbonsäure, 4,4'-Benzophenondicarbonsäure, 4,4'-Diphenylsulfondicarbonsäure, 2,2-Bis(4-carboxyphenyl)propan, Trimethyl-3-phenylindan-4,5'-dicarbonsäure.

Von den aromatischen Dicarbonsäuren werden besonders bevorzugt die Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure eingesetzt.

Geeignete Diphenole sind in der vorstehend für die Polycarbonatherstellung genannt.

Entsprechendes gilt auch für die Verzweiger und für die monophenolischen Kettenabbrecher, wobei hier aber auch aromatische Monocarbonsäuren beispielsweise in Form ihrer Säurechloride oder Ester verwendet werden können.

Die Kohlensäure kann entweder via Phosgen oder via Diphenylcarbonat in die Poly(ester)carbonate eingebaut werden, je nach Wahl des Herstellungsverfahrens, also je nachdem, ob Phasengrenzflächenverfahren oder Schmelzeumesterung zur Poly(ester)carbonatherstellung verwendet wird.

Entsprechendes gilt auch für die aromatischen Dicarbonsäuren; sie werden entweder als aromatische Dicarbonsäuredichloride im Zweiphasengrenzflächenverfahren oder als Dicarbonsäurediester im Schmelzeumesterungsverfahren eingesetzt. Entsprechendes gilt, falls als Kettenabbrecher Monocarbonsäuren eingesetzt werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäß einzusetzenden Polycarbonate beziehungsweise Poly(ester)carbonate erfolgt nach bekannten Herstellverfahren, also wie bereits erwähnt beispielsweise nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder der Schmelzeumesterung.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Polycarbonate beziehungsweise Poly(ester)carbonate können somit sowohl linear als auch in bekannter Weise verzweigt sein.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polycarbonatformmassen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Polycarbonate und die halogenfreien Sulfonsäuresalze der aromatischen Aldehyde oder deren Derivate oder Mischungen aus beiden, gegebenenfalls in Kombination mit anorganischen Sulfaten, mit geeigneten PTFE-Typen, entweder als solche oder in Form eines Polycarbonat-Konzentrates, in üblicher Weise mischt und in geeigneter Weise schmelzcompoundiert.

Neben den erfindungsgemäß einzusetzenden Sulfonsäuresalzen können auch weitere, an sich bekannte Zusatzstoffe wie Glasfasern, Füllstoffe, Pigmente, UV-Stabilisatoren, Antioxidantien und Entformungsmittel zugesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Polycarbonatformmassen können auf den üblichen Verarbeitungsmaschinen nach bekannten Methoden unter den für Polyestercarbonat üblichen Verarbeitungsparametern zu flammfesten Formkörpern und Folien verarbeitet werden.

Die Formmassen eignen sich bevorzugt für Spritzguß- und Extrusionsartikel, an die erhöhte Anforderungen bezüglich Flammfestigkeit gestellt werden.

Die Formteile finden beispielsweise Anwendung im Elektro, Elektronik, Bau-, Fahrzeug- und/oder Flugzeugsektor.

Beispiele

Beispiel 1

99,88 Gew.-% eines aromatischen Polycarbonats aus 2,2-Bis-(hydroxy)propan (Schmelzindex 8, gemessen nach DIN 53 735) mit Phenol als Kettenabbrecher wurde bei 280°C auf einem Doppelwellenextruder aufgeschmolzen. Dann dosierte man eine Mischung aus 0,002 Gew.-% 2-Formylbenzolsulfonat Na und 0,1 Gew.-% PTFE direkt in die Polycarbonatschmelze. Der Polymerstrang wurde gekühlt und granuliert.

Das Granulat wurde im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet und auf einer Spritzgußmaschine bei 280°C zu Prüfkörpern mit den Abmessungen 127 x 12 x 1,6 mm.

Die Prüfstäbe wurden dann einer Brennbarkeitsprüfung gemäß Vorschrift UL 94 (Brennbarkeit fester

Kunststoffproben, Underwriter Laboratories) unter-
worfen und der Brennbarkeitsklasse VO zugeordnet.

Beispiel 2

99,86 Gew.-% eines aromatischen Polycarbonats aus 2,2-Bis-(4-hydroxy)propan (Schmelzindex 8, gemessen nach DIN 53 735) mit Phenol als Kettenabbrecher wurde bei 280°C auf einem Doppelwellenextruder aufgeschmolzen. Dann dosierte man eine Mischung aus 10 0,004 Gew.-% 2-Formylbenzolsulfonat Na und 0,1 Gew.-% PTFE direkt in die Polycarbonatschmelze. Der Polymerstrang wurde gekühlt und granuliert.

Das Granulat wurde im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet und auf einer Spritzgußmaschine bei 15 280°C zu Prüfkörpern mit den Abmessungen 127 x 12 1,6 mm.

Die Prüfstäbe wurden dann einer Brennbarkeitsprüfung gemäß Vorschrift UL 94 (Brennbarkeit fester Kunststoffproben, Underwriter Laboratories) unter- 20 worfen und der Brennbarkeitsklasse VO zugeordnet.

Vergleichsbeispiel 1

99,8 Gew.-% eines aromatischen Polycarbonats aus 25 2,2-Bis-(4-hydroxy)propan (Schmelzindex 8, gemessen nach DIN 53 735) mit Phenol als Kettenabbrecher wurde bei 280°C auf einem Doppelwellenextruder aufgeschmolzen. Dann dosierte man eine Mischung aus 30 0,1 Gew.-% 2-Formylbenzolsulfonat Na und 0,1 Gew.-% PTFE direkt in die Polycarbonatschmelze. Der Polymerstrang wurde gekühlt und granuliert.

Das Granulat wurde im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet und auf einer Spritzgußmaschine bei 280°C zu Prüfkörpern mit den Abmessungen 127 x 12 35 x 1,6 mm.

Die Prüfstäbe wurden dann einer Brennbarkeitsprüfung gemäß Vorschrift UL 94 (Brennbarkeit fester Kunststoffproben, Underwriter Laboratories) unter- 40 worfen und der Brennbarkeitsklasse nicht bestanden zu- geordnet.

Vergleichsbeispiel 2

99,82 Gew.-% eines aromatischen Polycarbonats aus 45 2,2-Bis-(4-hydroxy)propan (Schmelzindex 8, gemessen nach DIN 53 735) mit Phenol als Kettenabbrecher wurde bei 280°C auf einem Doppelwellenextruder aufgeschmolzen. Dann dosierte man eine Mischung aus 50 0,08 Gew.-% 2-Formylbenzolsulfonat Na und 0,1 Gew.-% PTFE direkt in die Polycarbonatschmelze. Der Polymerstrang wurde gekühlt und granuliert.

Das Granulat wurde im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet und auf einer Spritzgußmaschine bei 280°C zu Prüfkörpern mit den Abmessungen 127 x 12 55 x 1,6 mm.

Die Prüfstäbe wurden dann einer Brennbarkeitsprüfung gemäß Vorschrift UL 94 (Brennbarkeit fester Kunststoffproben, Underwriter Laboratories) unter- 60 worfen und der Brennbarkeitsklasse nicht bestanden zu- geordnet.

Patentansprüche

1. Polycarbonatformmassen mit einem Gehalt an 65 halogenfreien Sulfonsäuresalzen aromatischer Aldehyde oder an Acetalen dieser Aldehyde in Mengen von 0,0001 bis 0,06 Gew.-%, bezogen auf Ge-

samtgewicht aus Polycarbonat und halogenfreiem Sulfonsäuresalz, in Kombination mit Polytetrafluorethylenpolymerisaten in Mengen von 0,05 bis 0,25 Gew.-%.

2. Verfahren zur Herstellung der Polycarbonat- 5 formmassen des Anspruchs 1, dadurch gekenn- zeichnet, daß man die Polycarbonate und die halo- genfreien Sulfonsäuresalze mit geeigneten PTFE- Typen entweder als solche oder in Form eines Poly- carbonat-Konzentrates in üblicher Weise mischt und in geeigneter Weise schmelzcompoundiert.